

Membrane production for olefin/paraffin separation, comprises use of polymer matrix containing transition metal salt which reversibly complexes unsaturated organic compounds and avoids addition of water or alcohol to the feed

Patent Number: DE19929482

Publication date: 2001-03-01

Inventor(s): KERRES JOCHEN (DE)

Applicant(s): UNIV STUTTGART (DE)

Requested Patent: DE19929482

Application Number: DE19991029482 19990628

Priority Number (s): DE19991029482 19990628

IPC Classification: B01D71/00; B01D67/00; B01D61/36; B01D53/22; C07B63/00; C07C7/144; C07C7/12; G01N27/26; B01J20/26; B01J20/32

EC Classification: C07C7/144, B01D53/22M, B01D61/24, B01D61/36, B01D67/00J18, B01D69/14B10, B01D71/62, B01J20/26, B01J20/32

Equivalents:

Abstract

Olefin separation membrane production comprises the use of a polymer or polymer membrane containing a difficult to dissolve transition metal salt to reversibly complex the double or triple bonds of an unsaturated organic compound, so that it can be selectively transported through the polymer matrix by facilitated transport. Olefin separation membrane production comprises the use of a polymer or polymer membrane containing a difficult to dissolve transition metal salt to reversibly complex the double or triple bonds of an unsaturated organic compound, so that it can be selectively transported through the polymer matrix by facilitated transport, and a water soluble transition metal salt can be deposited and fixed in the membrane with the formation of a difficult to dissolve salt. An Independent claim is also included for the production of polymer membranes in three steps: (I) (a) storing the polymer or polymer membrane at 20-95 deg C in dilute mineral acid HX (concentration 2-15 wt.%) for 2-48 hours (X = Cl, Br, I), (b) rinsing the polymer or polymer membrane with distilled water at 20-95 deg C until the water no longer shows an acid reaction, (c) steeping the polymer or polymer membrane in 0.1-2M silver nitrate solution at room temperature to 60 deg C for 2-48 hours; and (d) washing the polymer or polymer membrane with distilled water at 20-95 deg C until the wash water shown no Ag^{<+>} ions; (II) (a) steeping the polymer or polymer membrane in 0.1M-4M silver nitrate solution at 60 deg C for 2-48 hours; (b) treating the polymer or polymer membrane as Ia above; and (c) treating the polymer or polymer membrane as Ia above; and (III) preparing the membranes in a two-step process comprising steeping the polymer or polymer membrane in a solution of CuCl in concentrated HX (X = Cl, Br, I) at room temperature at 60 deg C until the acid HCuX₂ is formed; and (b) steeping the polymer or polymer membrane in distilled water at 20-95 deg C for 5-48 hours.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 199 29 482 A 1**

(51) Int. Cl.⁷:
B 01 D 71/00
B 01 D 67/00
B 01 D 61/36
B 01 D 53/22
C 07 B 63/00
C 07 C 7/144
C 07 C 7/12
G 01 N 27/26
B 01 J 20/26
B 01 J 20/32

(21) Aktenzeichen: 199 29 482.8
(22) Anmeldetag: 28. 6. 1999
(23) Offenlegungstag: 1. 3. 2001

(71) Anmelder:
Universität Stuttgart, 70174 Stuttgart, DE

(72) Erfinder:
Kerres, Jochen, 73760 Ostfildern, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gem. Paragraph 43 Abs. 1 Satz PatG ist gestellt

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Polymermembran zur Anreicherung von Olefinen aus Olefin/Paraffin-Mischungen

(57) Die Erfindung beschreibt Verfahren zur Herstellung von Polymermembranen, die in der Polymermatrix Übergangsmetallsalze enthalten, die zur reversiblen Komplexbildung von ungesättigten organischen Verbindungen, insbesondere Olefinen, befähigt sind und damit dazu in der Lage sind, diese ungesättigten Verbindungen mittels "erleichtertem Transport" ("facilitated transport") bevorzugt durch die Membranmatrix zu transportieren. Diese Membranen können deshalb zur selektiven Anreicherung der ungesättigten organischen Verbindungen aus ihren Mischungen mit anderen organischen Verbindungen verwendet werden. Das Metallsalz liegt dabei im Polymer bzw. in der Polymermembran ausgefällt vor, z. B. als AgCl oder CuCl, und kann damit nicht aus der Membranmatrix ausgetragen werden. Werden die erfindungsgemäßen Polymere bzw. Polymermembranen in der Olefin/Paraffin-Trennverfahren eingesetzt, kommt dabei das Olefin/Paraffin-Trennverfahren im Gegensatz zu anderen literaturbekannten Trennverfahren dieser Art ohne ein das Polymer/die Membran quellendes Agens wie Wasser, Alkohol (z. B. Ethylenglycol) oder Polymere (z. B. Polyethylenglycol, Polyvinylalkohol) aus.

DE 199 29 482 A 1

DE 199 29 482 A 1

DE 199 29 482 A 1

Beschreibung

1. Gegenstand der Erfindung

- 5 Die Erfindung beschreibt Verfahren zur Herstellung von Polymernmembranen, die in der Polymermatrix Übergangsmetallsalze enthalten, die zur reversiblen Komplexierung von ungesättigten organischen Verbindungen, insbesondere Olefine, befähigt sind, und damit dazu in der Lage sind, diese ungesättigten Verbindungen mittels "erleichtertem Transport" ("facilitated transport") bevorzugt durch die Membranmatrix zu transportieren. Diese Membranen können deshalb 10 zur selektiven Anreicherung der ungesättigten organischen Verbindungen aus ihren Mischungen mit anderen organischen Verbindungen verwendet werden.

2. Durch diese Erfindung zu lösendes, technisches Problem

- 15 Das durch diese Erfindung zu lösende, technische Problem ist, Membranen für den selektiven Transport von Olefine aus ihren Mischungen mit gesättigten organischen Verbindungen bereitzustellen, deren Gehalt an die Olefine reversibel komplexierender Komponente sich während des Einsatzes nicht verringert, was zur Folge hat, daß sich deren Olefin-Trenneigenschaften (Olefin-Permselektivität, Olefin-Transmembranfluß) während des Einsatzes im Trennverfahren nicht verschlechtern.

20 3. Stand der Technik und seine Nachteile

- Die Fähigkeit bestimmter Übergangsmetallkationen wie Ag^+ oder Cu^+ , selektiv und reversibel ungesättigte organische Verbindungen, wie z. B. Alkene, zu binden, ist schon seit längerem bekannt. Diese Fähigkeit wird dazu ausgenutzt, Alkene mittels Ag^+ -haltigen Polymernmembranen, z. B. Ag^+ -ausgetauschten Kationenaustauschermembranen (SO_3Ag) [1], 25 [2] selektiv aus Alken/Alkan-Mischungen anzureichern. In [2] ist die selektive Abtrennung von Penten aus Penten/Pentan-Mischungen beschrieben, in [3], [4] die Anreicherung von Styrol aus Styrol/Ethylbenzol-Mischungen. Nachteil dieser Verfahren ist, daß bei ihnen der zu separierenden Rohlösung Wasser zugesetzt werden muß, um die Kationenaustauschermembran zu quellen und somit die Transportkanäle für das Olefin durch die Membran zu öffnen.

Ein weiterer Ansatz, die selektive Komplexierung von Ag^+ -Ionen mit Olefinen zur selektiven Anreicherung von Olefinen in einem Membranprozeß zu nutzen, ist, das Porenystem einer porösen Membran mit der wässrigen Lösung eines Silbersalzes zu füllen (Flüssigmembran-System) und die Membran mit einer oleinhaltigen Feedgasmischung zu beaufschlagen, wobei das Olefin über die Flüssigkeit selektiv durch die Membran transportiert und an der Permeatseite wieder als Gas abgegeben wird [5], [6], [7]. Nachteil dieser Systeme ist, daß die wässrige Silbersalzlösung in der Membran nicht fixiert wird und deshalb wieder ausgetragen werden kann. Somit sind die Standzeiten dieser Membranen im Membran-trennprozeß limitiert.

In [8] wird ein Prozeß beschrieben, bei dem ein oleinhaltiges Feedgasgemisch mit einer wässrigen Lösung eines Cuban-typ-Clusters von Palladium, Molybdän und Schwefel kontaktiert wird, das Olefin reversibel mit den Clustern komplexiert, und danach das Olefin wieder aus der wässrigen Lösung ausgetrieben wird. Nachteil dieses Verfahrens ist der hohe Preis von Palladium und damit der erfundungsgemäßen Cluster und die Tatsache, daß diese Cluster nicht in einer (Polymer)membran fixiert sind, was im Prozeß zu einem allmählichen Verlust der Komplexbildner-Lösung führen dürfte.

In [9] wird ein Membranverfahren beschrieben, bei dem eine oleinhaltige Fluidmischung unter Überdruck mit einer Seite einer semiselectiven, dichten Polymernmembran (Polydimethylsiloxan, EPDM) in Kontakt gebracht wird. Auf der anderen Seite der Membran läßt man eine flüssige, zur Komplexierung des Olefins befähigte Lösung zirkulieren. Durch Anlegen eines Überdrucks auf der Feedseite läßt man die Feedgase durch die Membran permeieren. Dabei wird beansprucht, daß das Olefin bevorzugt durch die Membran permeiert. Auf der anderen Seite der Membran wird das Olefin durch Komplexierung von der zirkulierenden Lösung aufgenommen. Anschließend wird das Olefin aus der Komplexierungslösung durch Temperaturerhöhung wieder ausgetrieben. Das Olefin läßt man dann unter Überdruck durch eine zweite semiselective Membran permeieren. Die Komplexierungslösung wird danach recycelt. Nachteil des Verfahrens ist die Verwendung von Membranen, die keine allzuhohe Olefinanreicherung erwarten lassen (PDMS, EPDM und andere Elastomere), und die Komplexizität und damit der teure Preis dieser Verfahrens. Da die Komplexierungslösung im Verfahren recycelt werden muß, sind hier außerdem Verluste zu erwarten.

In [10] ist ein Verfahren zur Herstellung einer Silbersalz enthaltenden Polymernmembran beschrieben, die in der Olefinabtrennung aus Olefin/Alkanmischungen eingesetzt wird. Die Membran wird dadurch hergestellt, daß ein hydrophiles Polymer, z. B. Polyvinylalkohol PVA, Polyethylenoxid PEO, Polyacrylamid in wässriger Lösung mit einem Silbersalz (z. B. AgNO_3) und einem Alkalimetallsalz (z. B. KNO_3) gemischt wird, gegebenenfalls ein Vernetzer zugesetzt wird (bei PVA z. B. Formaldehyd, Toluoldiisocyanat), und die Polymernmembran durch Abdampfen des Wassers auf einem Support abgeschieden wird. Die Membran wird dann in der Abtrennung des Olefins aus Olefin/Alkanmischungen eingesetzt. Dabei muß das oleinhaltige Feedgas durch Durchblubbern durch Wasser humidiifiziert werden, um die Membran zu quellen und damit zur reversiblen Komplexierung mit dem Olefin zu befähigen. Nachteil dieses Verfahrens ist, daß das Silbersalz in der Membran nicht fixiert ist, da es nach wie vor in der wasserlöslichen Form vorliegt. Das Salz kann somit aus der Membran heraus migrieren (feuchte Feedgase!), wobei diese ihre Selektivität für das Olefin allmählich verliert.

In [11] ist ein Verfahren zur Herstellung einer Membran beschrieben, bei der zur Komplexierung von Olefinen befähigte Übergangsmetallsalze, z. B. AgBF_4 , in einer Polymernmembran, z. B. Polycichlorhydrin, PEO, Polyether-poly-anid-blockcopolymers, PEO, etc., zu einer "festen Lösung" aufgelöst werden, und diese Membran zur selektiven Abtrennung von Olefinen aus Olefin/Alkanmischungen mit jeweils derselben Anzahl von C-Atomen (z. B. Ethen/Ethan, Propen/Propan, etc.) verwendet wird, wobei beim Membrantrennverfahren kein Wasser zur Humidiifizierung der Membran

DE 199 29 482 A 1

notwendig sein soll. Nachteil dieses Verfahrens ist, daß das Silbersalz in der Membran nicht fixiert ist, da es in einer "festen Lösung" vorliegt. Das Salz kann somit aus der Membran herausmigrieren, wobei diese ihre Selektivität für das Olefin allmählich verliert. Weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, daß die Konzentration des Metallsalzes in der Membran mindestens 50 Gewichts-% ist. Damit wird zum einen das Verfahren sehr teuer (teure Metallsalze wie z. B. AgBF₄ oder Ag-tetraphenylboranat), und die Membran wird durch die hohe Metallsalzkonzentration sehr spröde, was für die Anwendung im Membrantrennprozeß von großem Nachteil ist (u. U. wegen niedriger Standzeit!).

4. Aufgabe der Erfindung

Aufgaben der Erfindung sind:

Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Membranen, in die Metallsalze inkorporiert werden, die zur reversiblen Komplexbildung mit ungesättigten Verbindungen befähigt sind, wobei die Metallsalze durch Ausfällung zu einem schwerlöslichen Salz so stark in der Membranmatrix verankert sind, daß sie aus der Membranmatrix nicht mehr ausgetragen werden können.

Einsatz der erfindungsgemäßen Membranen in der Olefinabtrennung aus Mischungen des Olefins oder verschiedener Olefine mit gesättigten organischen Verbindungen.

5. Mit der Erfindung gelöste Aufgabe (Erfindungsbeschreibung)

Bei der Nachbehandlung von Polybenzimidazol PBI Celazol®-Flachmembranen (chemische Struktur von Celazol® sh. Abb. 1) mit:

- (a) verdünnter Salzsäure (10 Gew.-%),
- (b) destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion,
- (c) 1 M AgNO₃-Lösung,
- (d) destilliertem Wasser bis zur Ag⁺-Freiheit des Waschwassers,

wurde überraschend festgestellt, daß in der Membran nach dieser Nachbehandlungsprozedur extrem feinverteiltes AgCl vorlag, mit Korngrößen des AgCl im Nanometerbereich, wobei der molare AgCl-Anteil mehr als 2 Mol pro Mol Polymer beirug. Wir vermuten, daß in der Membran bei den einzelnen Nachbehandlungsschritten (a) (c) folgende Reaktionen ablaufen:

- (a) Bildung des Hydrochlorids von Polybenzimidazol (Abb. 2),
- (c) Eindringen der Ag⁺- und NO₃⁻-Ionen in die Polymermembranmatrix, Anionenaustausch Cl⁻ ↔ NO₃⁻, Ausfallen des Silberchlorids durch Annäherung des Ag⁺- und des Cl⁻-Ions in der Polymermatrix (Abb. 3).

Beim Einsatz dieser Membran in der perstraktiven selektiven Abtrennung von Penten aus Penten/Pentanmischungen (Versuchsaufbau siehe Abb. 4) wurde überraschend festgestellt, daß diese Membran eine extrem hohe Permselektivität für Penten über Pentan (> 300) besaß und einen höheren Penten-Permeationsfluß als eine analoge Säure-Base-Blendmembran aus wasserlöslichem, sulfonierte Poly(etheretherketon) sPEEK Victrex® (90 Gew.-% wasserlösliches sPEEK, Ionenaustauscherkapazität IEC = 2,95 meq SO₃Ag/g, 10 Gew.-% Celazol®) und einen ähnlichen Permeationsfluß wie eine silberausgetauschte Nafion®-Membran (Nafion®-SO₃Ag). Überraschend war insbesondere, daß dieser hohe Penten-Permeationsfluß und die extrem hohe Penten-Permselektivität ohne den Zusatz von Wasser zur Feedmischung erreicht werden konnte, während bei der Säure-Base-Blendmembran und bei Nafion® Wasser zur Feedmischung zugesetzt werden muß, um die Membran zu quellen und damit den erleichterten Transport des Olefins entlang den SO₃Ag-Gruppen zu ermöglichen. Dadurch, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Membranen in der selektiven Olefinabtrennung auf den Zusatz von Wasser verzichtet werden kann, können die Olefin-Permeationsflüsse auch über längere Zeiträume konstant gehalten werden. Bei Ionomerienmembranen, die Wasser zur Quellung benötigen und die für die selektive Olefinabtrennung aus Olefin/Alkannimischungen eingesetzt worden sind, wurde im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Membranen regelmäßig festgestellt, daß das Wasser über die Membran und aus der Membran mit der Zeit herausgetragen wird, die Membran somit austrocknet, und die Olefin-Permeationsflüsse durch die Membran als Folge davon dramatisch zurückgehen.

Das Silber liegt, wie oben erwähnt, in den erfindungsgemäßen Membranen in Form von schwerlöslichem AgCl vor, und damit ist es in der Membran fixiert und kann somit nicht mehr während des Einsatzes in Membranverfahren aus der Membran ausgetragen werden. Dies ist ein weiterer großer Vorteil der erfindungsgemäßen Membranen gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Membranen. Es steht zu erwarten, daß auch in andere basische Polymere und Polymermembranen feinverteiltes Silberchlorid nach der beschriebenen erfindungsgemäßen Methode eingeführt werden kann.

6. Ausführungsbeispiele

6.1 Membranherstellung und -charakterisierung

Aus PBI-Celazol® wird durch Auflösung in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel (N-Methylpyrrolidon NMP, N,N-Dimethylacetamid DMAc, N,N-Dimethylformamid DMF) eine 1 bis 20 Gew.-%ige Lösung hergestellt. Mittels einer Rakel wird diese Lösung auf einem Support (Glasplatte, Metallplatte, Kunststoffplatte, Gewebe, Vlies) zu einem Film konstanter Dicke ausgerakelt. Danach wird bei Temperaturen von 80–200°C das Lösungsmittel abgedampft.

DE 199 29 482 A 1

Die Membran wird nun bei T = 20 bis 90°C für 5 bis 48 Stunden in 2 bis 15 Gew.-%ige Salzsäure eingelagert. Danach wird die Membran so lange mit destilliertem Wasser bei Temperaturen von 20 bis 90°C gespült, bis keine Salzsäure mehr im Waschwasser nachweisbar ist. Danach wird die Membran bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 50°C in 0,1 bis 2 M AgNO₃-Lösung für 5 bis 48 Stunden eingelagert. Danach wird sie dem Silbernitratbad entnommen und so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis im Waschwasser keine Ag⁺-Ionen mehr nachweisbar sind.

In Abb. 5 ist ein Transmissionselektronenmikroskopisches (TEM) Bild der silberchloridhaltigen PBI-Membran gezeigt. Die dunklen Strukturen sind mikroskopische Agglomerationen von AgCl in der Polymermembran-Matrix. Die Membran hat einen Silbergehalt von 241,6 mg/g Membran.

10 6.2 Anwendung in der perstraktiven Pentenabtrennung aus Penten/Pentan-Mischungen

Der Versuchsaufbau für die perstraktive Abtrennung von Penten aus Penten/Pentan-Mischungen mittels des Membrantrennverfahrens Perstraktion ist in Abb. 6 gezeigt.

15 In Tabelle I sind die Penten- und Pentan-Flußraten sowie die Penten/Pentan-Permselektivität der erfindungsgemäßen AgCl-haltigen PBI-Membran sowie von einer perfluorierten Ionomermembran in der SO₃Ag-Form (PSI, Nafion-Typ [12]) und einer Säure-Base-Blendmembran aus 90 Gew.-% sulfonierte Poly(etheretherketon) sPEEK (Ionenauftauscherkapazität 2,95 meq SO₃Ag/g Membran) und 10 Gew.-% PBI Celazol®, die eine Ionenaustauscherkapazität von 1,65 meq SO₃Ag/g Membran aufweist, gezeigt. Dabei ist zu beachten, daß bei den beiden Vergleichsmembranen im Penten/Pentan-Perstraktionstrennexperiment der Feedlösung 4% destilliertes Wasser zugesetzt werden muß, um die Membranen zu quellen und sie damit für den Olefintransport zugänglich zu machen.

20 Tabelle I

25 Daten der perstraktiven Anreicherung von Penten aus einer Penten/Pentan-Mischung mittels einer erfindungsgemäßen PBI-Membran und mittels Vergleichsmembranen

Membran	Fluß Penten mol [cm ² *s]	Fluß Pentan mol [cm ² *s]	Permselektivität
PSI*	6,95*10 ⁻⁹	2,1*10 ⁻¹⁰	33
sPEEK/PBI 90/10%	3,08*10 ⁻⁹	im Fehlerbereich (<10 ⁻¹²)	>200
PBI*AgCl	5,196*10 ⁻⁹	im Fehlerbereich (<10 ⁻¹²)	>300

40 ¥ Wasserzusatz zum Feed

7. Neuheit der Erfindung

45 Das erfindungsgemäße Membran-Herstellungsverfahren, die erfindungsgemäßen Olefin-Trennmembranen und ihr Einsatz in der Olefin/Paraffin-Trennung sind bislang in der Literatur nicht beschrieben worden.

8. Vorteile der Erfindung

50 Die Vorteile der erfindungsgemäßen Verfahren/Membranen gegenüber literaturbekannten Verfahren sind:

- das Metallsalz liegt in der Membran ausgefällt vor, z. B. als AgCl oder CuCl, und kann damit nicht aus der Membranmatrix ausgetragen werden.
- das Olefin/Paraffin-Trennverfahren kommt im Gegensatz zu anderen literaturbekannten Trennverfahren dieser Art ohne ein die Membran quellendes Agens wie Wasser, Alkoholen (z. B. Ethylenglycol) aus, das dort dem Feed zugesetzt werden muß.

9. Schlagworte

60 Erleichterter Transport, facilitated transport, Ausfällung in Membranmatrix, Silberchlorid, Kupfer(I)chlorid, basisches Polymer, Polymermembran, Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Ammoniumhydrochlorid, Imidazoliumhydrochlorid, Pyridiniumhydrochlorid.

65 10. Literatur

- [1] P. M. Thoen, R. D. Noble, C. A. Koval, J. Phys. Chem. 98 (1994) 1262,
- [2] A. J. von Zyl, J. A. Kerres, J. Memb. Sci. 137 (1997) 173.

DE 199 29 482 A 1

- [3] C. A. Koval, T. Spontarelli, R. D. Noble, Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1989) 1020,
[4] C. A. Koval, T. Spontarelli, P. Thoen, R. D. Noble, Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 1116,
[5] M. W. Blackman, A. E. Velikoff, J. C. Davis, R. J. Valus, U.S. Pat. 5.131.928, 21. Juli 1992,
[6] D. T. Tsou, M. W. Blackman, U.S. Pat. 5.135.547, 4. August 1992,
[7] V. J. Kwasniewski, et al., U.S. Pat. 5.863.420, 26. Januar 1999,
[8] R. B. Wilson, K. Meyer, M. F. Asaro, U.S. Pat. 5.744.685, 28. April 1998,
[9] R. J. M. Creusen, et al., U.S. Pat. 5.498.339, 12. März 1996,
[10] W. S. W. Ho, U.S. Pat. 5.062.866, 5. November 1991,
[11] I. Pinnau, et al., U.S. Pat. 5.670.051, 23. September 1997,
[12] A. J. Zyl, "Development of New Membranes for the Separation of Hydrocarbon Mixtures", Dissertation, Potchefstroom University for Christian Higher Education, Potchefstroom, Südafrika (1998).
5
10
15

Patentansprüche

1. Polymer oder Polymernmembran, die ein schwerlösliches Übergangsmetallsalz enthält, das die Doppelbindung oder Dreifachbindung einer ungesättigten organischen Verbindung reversibel komplexieren und damit die ungesättigte organische Verbindung selektiv durch die Polymermatrix mittels "erleichtertem Transport" ("facilitated transport") transportieren kann, dadurch gekennzeichnet, daß ein wasserlösliches Übergangsmetallsalz in der Membran unter Bildung eines schwerlöslichen Salzes ausgefällt und damit fixiert wird.
15
2. Polymer oder Polymernmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polymer ist, das folgende N-basische Gruppen enthalten kann:
– primäre und/oder sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen NR₃, R = H, Alkyl, Aryl,
– Pyridin-, Pyrimidin-, Chinolin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Triazin-, Indol-, Imidazol-, Pyrazol-, Triazol-, Tetrazol-, Pyrrol-, Oxazol-, Thiazol- und/oder andere N-heterocyclische oder N-heteroaromatische Gruppen.
20
3. Polymier oder Polymernmembran nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das basische Polymer Imidazol-, Benzimidazol- und/oder Pyridinbausteine enthält.
25
4. Polymier oder Polymernmembran nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Polyvinylimidazol, Poly(2-vinylpyridin), Poly(4-pyridin) oder Poly[(2,2'-m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] ist.
5. Polymier oder Polymernmembran nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer oder die Polymernmembran ein Polyvinylimidazol, Poly(2-vinylpyridin), Poly(4-pyridin) oder Poly[(2,2'-m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] enthaltender binärer oder ternärer Polymerblend ist.
30
6. Polymier oder Polymernmembran aus den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Membran ausgefällte schwerlösliche Übergangsmetallsalz AgX oder CuX ist, mit X = Cl, Br, I.
35
7. Polymier oder Polymernmembran nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Übergangsmetallverbindung AgNO₃, Cu(NO₃)₂, CuCl₂, CuSO₄ oder HCuX₂ (X = Cl, Br, I) ist.
8. Verfahren zur Herstellung der Membranen aus den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es aus folgenden Schritten besteht:
a) das Polymer oder die Polymernmembran wird bei Temperaturen von 20–95°C in verdünnter Mineralsäure HX (Konzentration 2–15 Gew.-%) für 2 bis 48 Stunden eingelagert (X = Cl, Br, I).
b) das Polymer oder die Polymernmembran wird bei Temperaturen von 20 bis 95°C mit destilliertem Wasser gespült, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert.
c) das Polymer oder die Polymernmembran wird bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 60°C für 2 bis 48 Stunden in 0,1 M bis 2 M AgNO₃-Lösung eingelegt.
d) das Polymer oder die Polymernmembran wird bei Temperaturen von 20 bis 95°C mit destilliertem Wasser gespült, bis das Waschwasser keine Ag⁺-Ionen mehr aufweist.
40
45
Gegebenenfalls kann dabei der Arbeitsschritt (b) ausgelassen werden.
9. Verfahren zur Herstellung der Membranen aus den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es aus folgenden Schritten besteht:
a) das Polymer oder die Polymernmembran wird bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 60°C für 2 bis 48 Stunden in 0,1 M bis 4 M AgNO₃-Lösung eingelegt.
b) das Polymer oder die Polymernmembran wird bei Temperaturen von 20 bis 95°C mit destilliertem Wasser gespült, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert.
c) das Polymer oder die Polymernmembran wird bei Temperaturen von 20 bis 95°C in verdünnter Mineralsäure HX (Konzentration 2–15 Gew.-%) für 2 bis 48 Stunden eingelagert (X = Cl, Br, I).
d) das Polymer oder die Polymernmembran wird bei Temperaturen von 20 bis 95°C mit destilliertem Wasser gespült, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert.
50
Gegebenenfalls kann dabei der Arbeitsschritt (b) ausgelassen werden.
10. Verfahren zur Herstellung der Membranen aus den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es aus folgenden Schritten besteht:
a) das Polymer oder die Polymernmembran wird bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 60°C für 2 bis 48 Stunden in eine Lösung von CuCl in konzentrierter Säure HX (X = Cl, Br, I), die die Säure HCuX₂ bildet, eingelegt.
b) das Polymer oder die Polymernmembran wird bei Temperaturen von 20 bis 95°C für 5 bis 48 Stunden in destilliertes Wasser eingelegt.
60
11. Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere und Polymernmembranen aus den Ansprüchen 1 bis 10 in der selektiven Abtrennung von organischen Verbindungen, die Doppel- und Dreifachbindungen enthalten, aus ihren Gemischen mit gesättigten organischen Verbindungen mittels Membranverfahren. Dabei können folgende Membranverfahren zur Anwendung kommen:
65

	Membran-verfahren	Aggregatzustand Feed	Aggregatzustand Permeat	treibende Kraft *	Methode zur Aufrechterhaltung $\Delta\mu$ **
5	Pervaporation	flüssig	gasförmig	Δp	inertes Spülgas Permeatseite
10	Pervaporation	flüssig	gasförmig	$\Delta p, \Delta T$	Spülgase Permeatseite, Temperaturunterschied zw. Feed- und Permeatseite $T_{Feed} > T_{Permeat}$
15	Pervaporation	flüssig	gasförmig	Δp	Unterdruck Permeatseite
20	Gastrennung	gasförmig	gasförmig	Δp	inertes Spülgas Permeatseite
25	Gastrennung	gasförmig	gasförmig	Δp	Unterdruck Permeatseite
	Gastrennung	gasförmig	gasförmig	$\Delta p, \Delta P$	Überdruck Feedseite
	Perstraktion	flüssig	flüssig	$\Delta p, \Delta c$	inerte Spülösung Permeatseite

* Δp : Partialdruckdifferenz; ΔT : Temperaturdifferenz; ΔP : Druckdifferenz,
 Δc : Konzentrationsdifferenz

** $\Delta\mu$ = Differenz des chemischen Potentials zwischen Membran-Feedseite und Membran-Permeatseite

12. Verwendung der erfundungsgemäßen Polymere und Polymermembranen aus den Ansprüchen 1 bis 10 in der selektiven Abtrennung von gasförmigen organischen Verbindungen, die Doppel- und Dreifachbindungen enthalten, aus ihren gasförmigen Gemischen mit gesättigten organischen Verbindungen mittels Gastrennung.

13. Verwendung der erfundungsgemäßen Polymere und Polymermembranen aus den Ansprüchen 1 bis 10 in der selektiven Abtrennung von flüssigen organischen Verbindungen, die Doppel- und Dreifachbindungen enthalten, aus ihren flüssigen Gemischen mit gesättigten organischen Verbindungen mittels Pervaporation oder Perstraktion.

14. Verwendung der erfundungsgemäßen Polymere und Polymermembranen aus den Ansprüchen 1 bis 10 in der selektiven Abtrennung von flüssigen organischen Verbindungen, die Doppel- und Dreifachbindungen enthalten, aus ihren flüssigen Gemischen mit gesättigten organischen Verbindungen mittels Perstraktion:

Die Polymernmembran trennt in einer Membranzelle den Feedraum vom Permeatraum. Durch den Feedraum wird ein Gemisch von flüssigen organischen, ungesättigten und gesättigten Verbindungen zirkuliert. Durch den Permeatraum zirkuliert ein flüssiger Kohlenwasserstoff als "Spülflüssigkeit", die die selektiv durch die Polymernmembran permeierte ungesättigte organische Verbindung aufnimmt. Dabei weist die "Spülflüssigkeit" einen wesentlich höheren Siedepunkt als die ungesättigte organische Verbindung auf. Aus der mit der ungesättigten organischen Verbindung beladenen Spülflüssigkeit wird in einem weiteren Kreislauf die ungesättigte organische Verbindung herausdestilliert oder mittels Pervaporation abgetrennt.

15. Verwendung der erfundungsgemäßen Polymere aus den Ansprüchen 1 bis 10 in der selektiven Abtrennung von flüssigen organischen Verbindungen, die Doppel- und Dreifachbindungen enthalten, aus ihren flüssigen oder gasförmigen Gemischen mit gesättigten organischen Verbindungen mittels Druckwechselabsorption:

Die Polymerschüttung in Form von Pellets wird mit dem Gemisch aus ungesättigten und gesättigten organischen Verbindungen kontaktiert. Nachdem die Polymerteilchen mit der ungesättigten Verbindung beladen sind, wird die ungesättigte Verbindung aus dem Polymer durch Druckerniedrigung oder Temperaturerhöhung wieder ausgetrieben und kondensiert und danach noch gegebenenfalls destillativ abgetrennt.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten organischen Verbindungen bei Raumtemperatur flüssige und/oder gasförmige olefinische und/oder aromatische und/oder gemischte aromatisch/olefinische Kohlenwasserstoffe sind.

17. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die zu trennenden Gemische noch zusätzlich sauerstoffhaltige, organische Verbindungen enthalten. Mögliche sauerstoffhaltige, organische Verbindungen sind beispielsweise Ketone, Aldehyde, Ether, Alkohole.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermembranen in Form von Hohlfasern oder Flachmembranen im Membrantrennprozeß eingesetzt werden.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die erfundungsgemäßen Polymere in Form von Dünnschichtmembranen in (elektro)chemischen Sensoren eingesetzt werden.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

ABBILDUNGEN

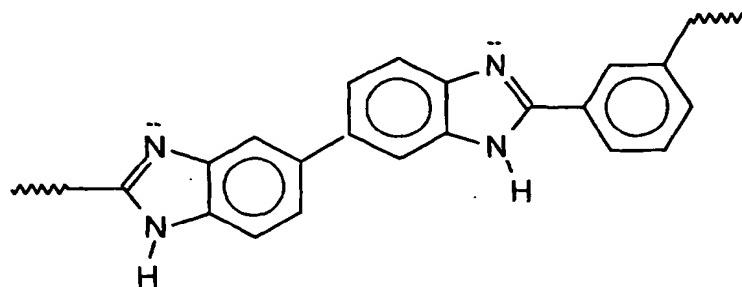


Abb. 1: Chemische Strukturformel von Polybenzimidazol PBI Celazol®

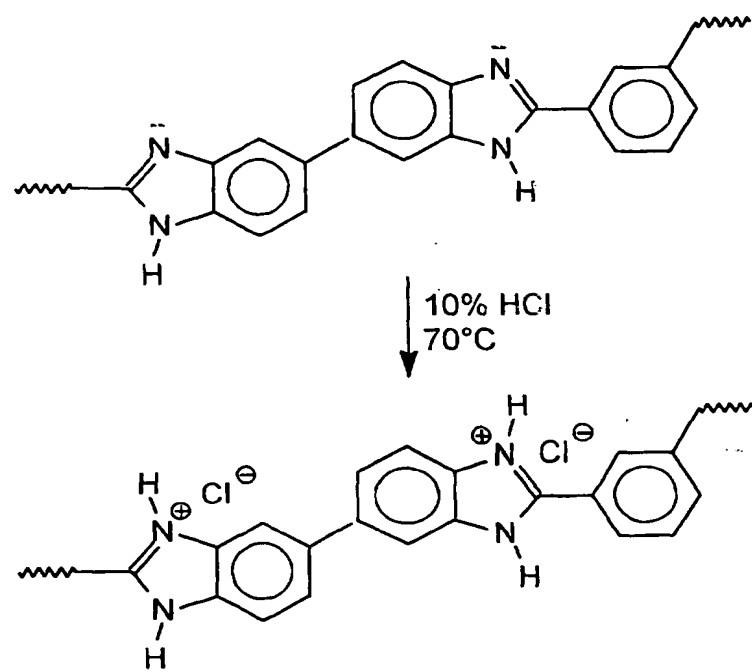


Abb. 2: Bildung des Hydrochlorids von PBI

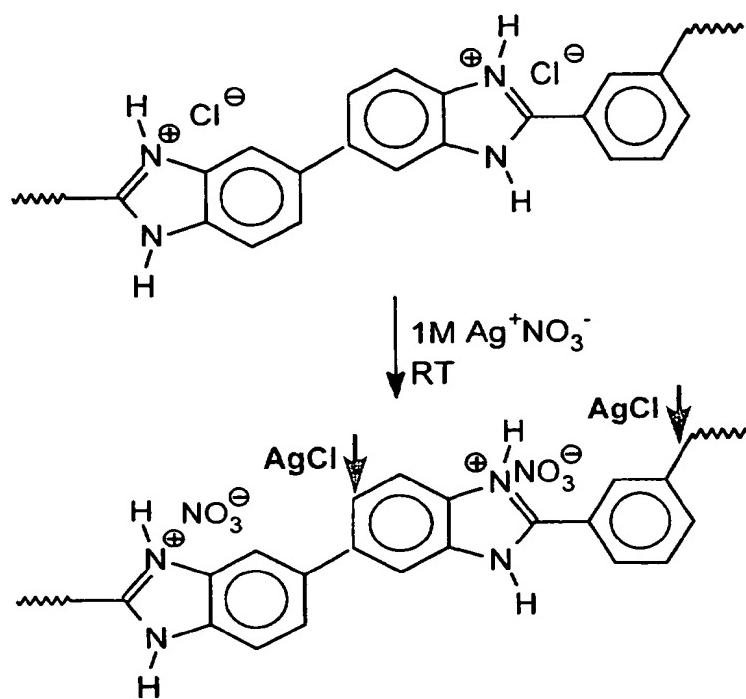


Abb. 3: Vermutete Reaktion zur Ausfällung von Silberchlorid bei Lagerung von PBI-Hydrochlorid in 1M AgNO_3 -Lösung

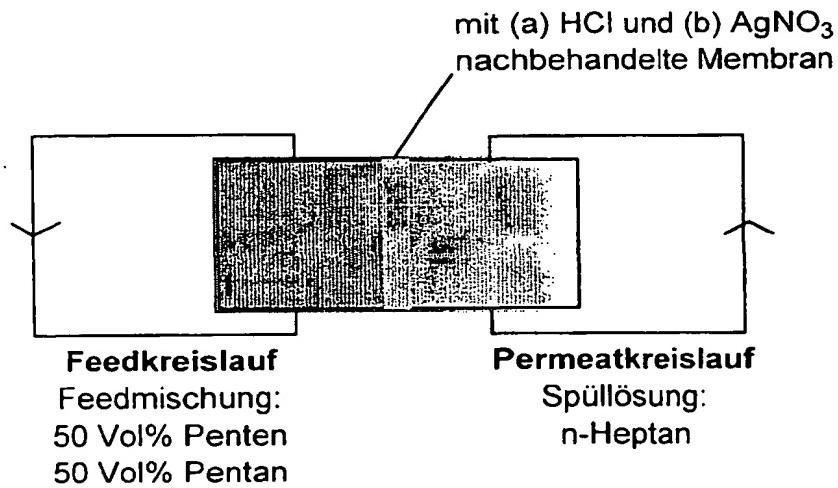
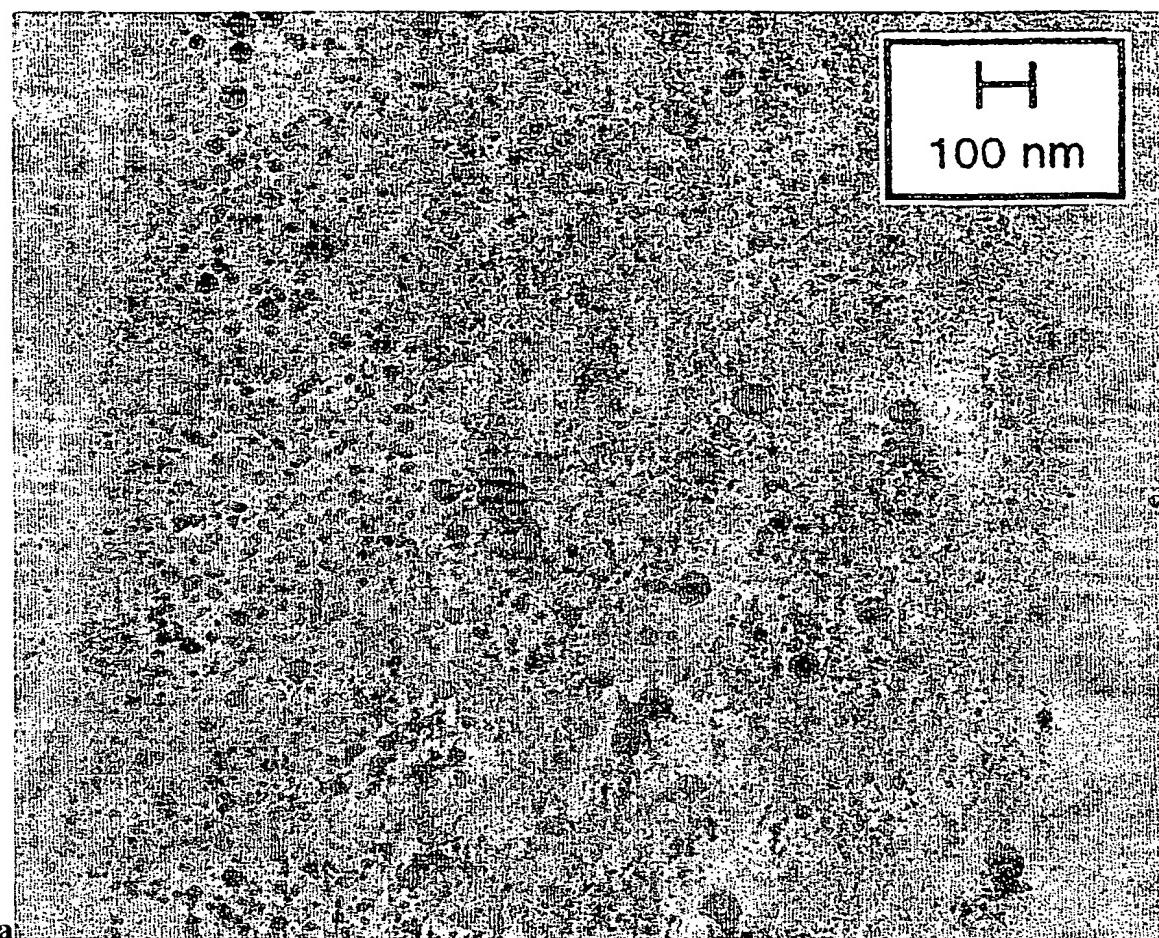


Abb. 4: Schema des Versuchsaufbaus zur selektiven Pentenabtrennung aus Penten/Pentan-Mischungen mittels mit HCl und AgNO_3 nachbehandelten PBI-Membranen



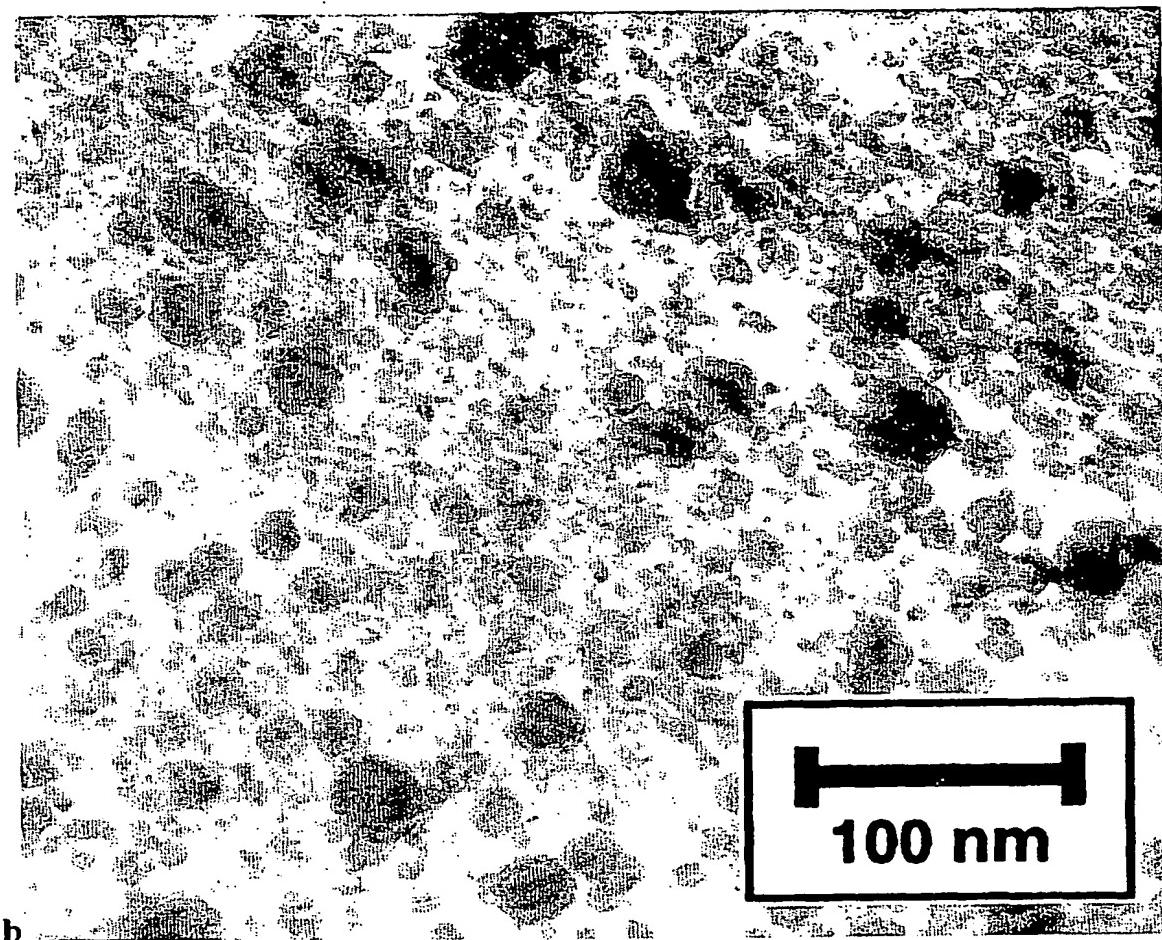
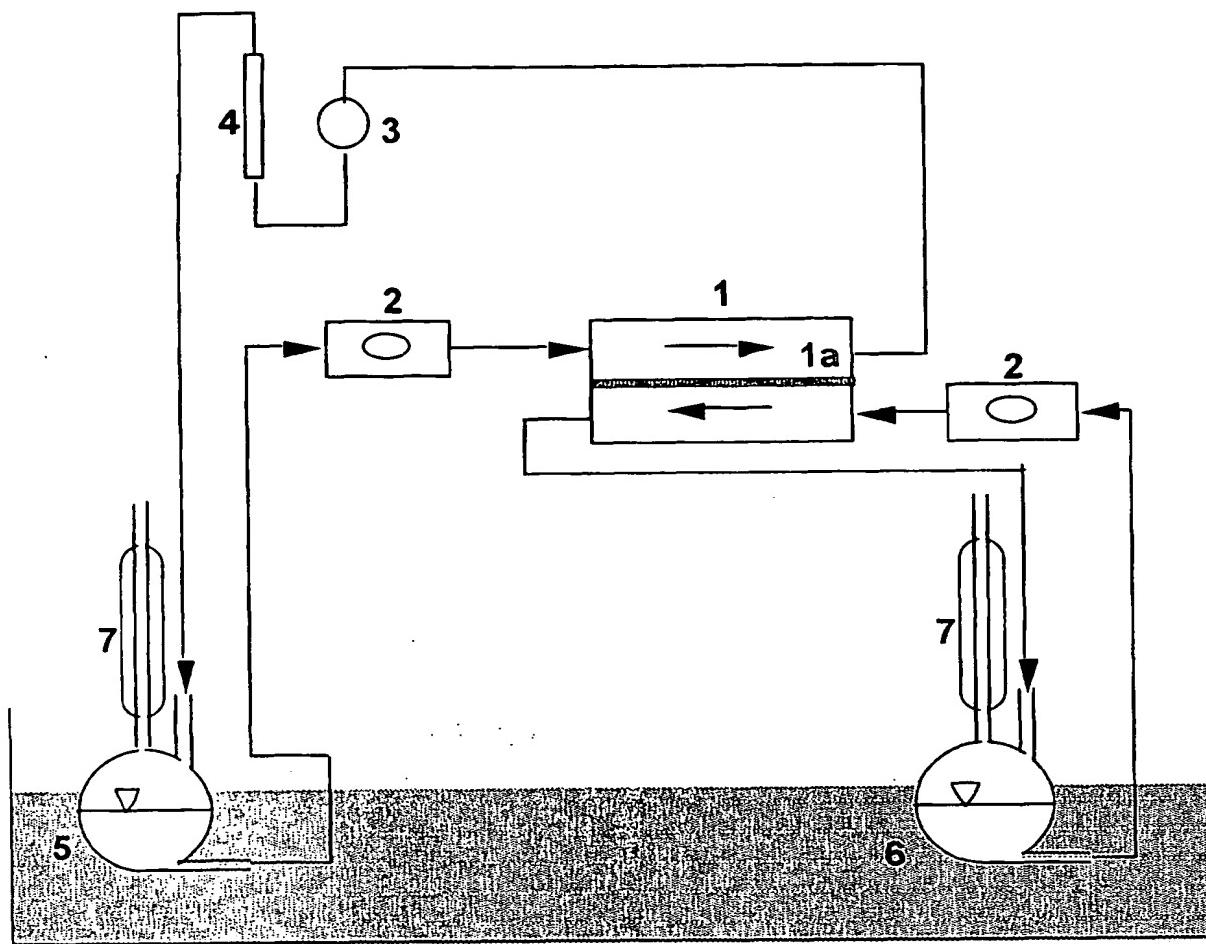


Abb. 5: TEM-Bild der AgCl-haltigen PBI-Membran, Vergrößerung (a) 21.000x,
(b) 105.000x



8

Abb. 6: Versuchsaufbau für die perstraktive Abtrennung von Penten aus Penten/Pentan-Mischungen mit einer erfindungsgemäßen AgCl-haltigen PBI-Membran
(1 Membranzelle, 1a Membran, 2 Schlauchpumpe, 3 Druckmanometer,
4 Flußmesser, 5 Feed-Reservoir, 6 Spülösungs-Reservoir, 7 Kühler,
8 Thermostatisierungsbad (Wasser))